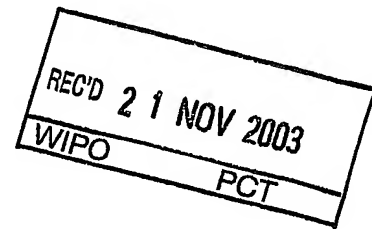


BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:	102 55 124.3
Anmeldetag:	26. November 2002
Anmelder/Inhaber:	CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH, Marl, Westf/DE
Bezeichnung:	Pyrogenes Oxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung in einem Separator für eine elektrochemische Zelle
IPC:	C 01 G, H 01 M

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Wallner

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

AVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation
6131 (1AD-12036)

**Pyrogenes Oxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und
seine Verwendung in einem Separator für eine elektrochemische Zelle**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein pyrogenes Oxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung, die Verwendung des pyrogenen Oxidpulvers zur Herstellung eines Separators für eine elektrochemische Zelle, die Verwendung eines solchen Separators zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, sowie eine elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator umfasst.

Unter elektrochemischer Zelle oder Batterie sind in dieser Beschreibung Batterien und Akkumulatoren (Sekundärbatterien) jeder Art zu verstehen, insbesondere Alkali-, wie z.B. Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien und -Akkumulatoren und zwar auch in Form von Hochenergie- oder Hochleistungssystemen.

Elektrochemische Zellen umfassen gegenpolige Elektroden, die durch einen Separator unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert sind.

Herkömmlicherweise ist ein Separator ein dünner, poröser, elektrisch isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in elektrochemischen Zellen die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die einer elektrochemischen Zelle. Die Entwicklung wiederaufladbarer elektrochemischer Zellen oder Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien beeinflusst. Allgemeine

Pyrogenes Oxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung in einem Separator für eine elektrochemische Zelle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein pyrogenes Oxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung, die Verwendung des pyrogenen Oxidpulvers zur Herstellung eines Separators für eine elektrochemische Zelle, die Verwendung eines solchen Separators zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, sowie eine elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator umfasst.

Unter elektrochemischer Zelle oder Batterie sind in dieser Beschreibung Batterien und Akkumulatoren (Sekundärbatterien) jeder Art zu verstehen, insbesondere Alkali-, wie z.B. Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien und -Akkumulatoren und zwar auch in Form von Hochenergie- oder Hochleistungssystemen.

Elektrochemische Zellen umfassen gegenpolige Elektroden, die durch einen Separator unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert sind.

Herkömmlicherweise ist ein Separator ein dünner, poröser, elektrisch isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in elektrochemischen Zellen die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die einer elektrochemischen Zelle. Die Entwicklung wiederaufladbarer elektrochemischer Zellen oder Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien beeinflusst. Allgemeine

Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J. O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

Hochenergiebatterien werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, bei denen es darauf ankommt eine möglichst große Menge an elektrischer Energie verfügbar zu haben. Dies ist beispielsweise bei Traktionsbatterien aber auch bei der Not-Strom-Versorgung mit Batterien (Auxillary Power Systems) der Fall. Die Energiedichte wird dabei häufig in gewichts- [Wh/kg] oder in volumenbezogenen [Wh/L] Größen angegeben. Augenblicklich werden in Hochenergiebatterien Energiedichten von 350 bis 400 Wh/L und von 150 bis 200 Wh/kg erreicht. Die abgefragte Leistung bei solchen Batterien ist nicht so groß, so dass man Kompromisse hinsichtlich des Innenwiderstandes machen kann. Das heißt, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyt gefüllten Separators beispielsweise nicht so groß sein muss wie bei Hochleistungsbatterien, so dass dadurch auch andere Separatorkonzepte möglich werden.

So können bei Hochenergiesystemen auch Polymerelektrolyte eingesetzt werden, die mit 0,1 bis 2 mS/cm eine doch recht geringe Leitfähigkeit besitzen. Solche Polymerelektrolytzellen können nicht als Hochleistungsbatterien eingesetzt werden.

Separatormaterialien für die Anwendung in Hochleistungsbatteriesystemen müssen folgende Eigenschaften besitzen:

Sie müssen möglichst dünn sein, um einen geringen spezifischer Platzbedarf zu gewährleisten und um den Innenwiderstand klein zu halten. Um diese geringen Innenwiderstände zu gewährleisten ist es wichtig, dass der Separator auch eine große Porosität aufweist. Ferner müssen sie leicht sein, damit ein geringes spezifisches Gewicht erreicht wird. Außerdem muss die Benetzbarkeit hoch sein, da sonst nicht benetzte Totzonen entstehen.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere.

Ferner gibt es vorteilhafte Separatoren aus porösen Verbundwerkstoffen. Diese umfassen ein flächiges mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat, das vorzugsweise aus einem nicht elektrisch leitfähigen Material besteht, mit einer anorganischen Beschichtung aus Keramik auf und in dem Substrat.

Es ist bekannt, dass anorganische Verbindungen als Zuschlagstoffe in Separatoren für wiederaufladbare Lithium-Batterien verwendet werden (B. Kumar, L. G. Scanlon: "Composite Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries", Journal of Electroceramics 5:2, 127-139, 2000). Diese anorganischen Verbindungen erfüllen in diesen Separatoren verschiedene Aufgaben. Sie beeinflussen die Glasübergangstemperatur der Polymerelektrolyte, verbessern die Dissoziation der Leitsalze, erhöhen die Überföhrungszahl der Lithium-Ionen und verbessern die Stabilität der Schutzschicht auf der lithiierten Graphit-Elektrode (SEI). Optimale Materialien für diese Zwecke sind Lithiumsalze oder glasartige lithiumhaltige Verbindungen wie Li_3N oder $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Diese sind aber nur in Form großer Partikel erhältlich. Durch Mahlen können zwar Teilchen mit kleinen mittleren Partikelgrößen von 0,2 bis 0,5 μm erreicht werden, die mit einem Polymer zu einem vorteilhaften sehr dünnen Separator verarbeitet werden können. Neben den Teilchen mit diesen kleinen mittleren Partikelgrößen fallen beim Mahlen aber auch Teilchen mit großen mittleren Partikelgrößen von 20 bis 50 μm an. Die Teilchen mit diesen großen mittleren Partikelgrößen können nicht mit einem Polymer zu einem vorteilhaften sehr dünnen Separator verarbeitet werden. Sie müssen daher nach einem Mahlen von den Teilchen mit kleinen mittleren Primärpartikelgrößen abgetrennt werden. Dieses Abtrennen ist zwar möglich durch verschiedene Klassiervverfahren, wie Hydroklassieren oder Windsichten, aber sehr

aufwändig und unwirtschaftlich. Denn die Siebe verstopfen relativ leicht und schnell mit den Teilchen mit großen mittleren Primärpartikelgrößen, so dass eine praktikable und wirtschaftliche Abtrennung nicht möglich ist. Neben diesen Nachteilen, die mit der Abtrennung der Teilchen mit großen mittleren Primärpartikelgrößen verbunden sind, weisen die oben genannten Lithiumverbindungen mit den kleinen mittleren Primärpartikelgrößen jedoch noch weitere Nachteile auf. Sie besitzen nur eine geringe spezifische Oberfläche von etwa 2 bis 5 m²/g. Da die Eigenschaften eines Separators aber von der Größe der Oberflächen der anorganischen Zuschlagstoffe beeinflusst werden, können mit diesen Lithiumverbindungen nur begrenzt Vorteile für sehr dünne Separatoren, die insbesondere als Hochleistungssysteme in Frage kommen, erreicht werden.

Andererseits werden pyrogene Oxidpulver, deren Teilchen sehr viel kleinere Primärpartikelgrößen als die oben beschriebenen Lithiumverbindungen aufweisen, in Separatoren eingesetzt. Ein Beispiel dafür ist pyrogene Kieselsäure, die z.B. als Aerosil® von der Fa. Degussa oder als Cab-o-sil von der Firma Cabot erhältlich ist. Daneben gibt es noch andere pyrogene Oxidpulver von Metall- und Übergangsmetalloxiden. Die mittlere Primärpartikelgröße dieser pyrogenen Oxidpulver beträgt nur einige Nanometer (etwa 7 bis 40 nm), ihre spezifische Oberfläche ist dagegen mit etwa 50 bis 500 m²/g sehr groß. Im Hinblick auf die Primärpartikelgröße und die spezifische Oberfläche sind diese pyrogenen Oxidpulver für den Einsatz in sehr dünnen Polymerelektrolyten mit hoher Leitfähigkeit für Hochleistungssysteme nahezu ideal. Sie können nämlich leicht in einem Polymer fein verteilt und zu vorteilhaften dünnen Separatoren verarbeitet werden. Allerdings tragen diese pyrogenen Oxidpulver keine negativen Ladungen auf der Oberfläche und sie enthalten keine Lithium-Ionen, welche zum Ladungstransport beitragen könnten. Darüber hinaus kommt es bei der Verwendung der herkömmlichen pyrogenen Oxidpulver, wie z.B. Aerosil, häufig zu Problemen bei einer Anwendung in Separatoren für elektrochemische Zellen. Diese Probleme sind auf die relativ hohen Wassergehalte und/oder Chloridgehalte der herkömmlichen pyrogenen Oxidpulver zurückzuführen. Die herkömmlichen

pyrogenen Oxidpulver können wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche in ihren Poren Wasser enthalten, das aufgrund der Porenkondensation ungebunden in dem Pulver vorliegt. Dieses Wasser kann durch ein Trocknen, z.B. bei erhöhter Temperatur, entfernt werden. Daneben weisen die herkömmlichen pyrogenen Oxidpulver jedoch auch Wasser in Form von teilweise hydrolysiertem Oxid auf, wie z.B. Siliziumdioxid, das auf der Oberfläche der dreidimensionalen Oxid-Raumstruktur vorliegt. Wenn ein solches feuchtes Oxidpulver zur Herstellung von Separatoren für elektrochemischen Zellen verwendet wird, lässt sich in einem Trocknungsschritt aber nur das in den Poren befindliche Wasser entfernen. Das Wasser, das in Form von teilweise hydrolysiertem Oxid vorliegt, lässt sich auf diese Weise dagegen nicht entfernen. Dies führt bei der Verwendung des Oxidpulvers in einem Separator für eine elektrochemische Zelle zu Problemen, da dieses Wasser mit den Batteriebestandteilen, wie einer lithiierten Elektrode oder dem Leitsalz, in exothermen, batterieschädigenden Reaktionen umgesetzt wird. Dadurch wird die Zelle insgesamt sehr heiß, wodurch zudem sehr viel Energie im ersten Ladezyklus verbraucht wird. Dies führt auch zu einer deutlich verschlechterten Langzeitstabilität. Außerdem treten vor allem lokal sehr große Überhitzungen auf. Dadurch kann die Zelle schon bei der Produktion so stark geschädigt werden, dass sie von Beginn an unbrauchbar ist. Aus diesem Grunde ist der Einsatz von herkömmlichem pyrogenen Oxidpulver in Separatoren für elektrochemische Zellen begrenzt.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zu Grunde einen neuen Stoff bereitzustellen, der auf einfache Weise herstellbar ist und, insbesondere mit einem Polymerelektrolyten, leicht und auf einfache Weise zu einem Separator für eine elektrochemische Zelle verarbeitet werden kann, und der die Eigenschaften des Separators für eine elektrochemische Zelle, insbesondere die Überführungszahl des Separators für Kationen, in einer elektrochemischen Zelle, die einen solchen Separator einsetzt, verbessert.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein pyrogenes Oxidpulver aus Teilchen,

umfassend

(i) Atome eines Elements der Gruppen 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, und

(ii) Sauerstoffatome,

wobei die Teilchen gekennzeichnet sind durch an die Atome über eine Sauerstoffbrücke gebundene Lithiumatome.

Unter pyrogenem Oxidpulver ist ein feinteiliges, hochdisperses Oxid eines Elements der Gruppen 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente zu verstehen, das vorzugsweise durch Hochtemperaturhydrolyse, wie z.B. Flammenhydrolyse, herstellbar ist.

Der Nachweis der Struktur, dass über eine Sauerstoffbrücke gebundene Lithiumatome vorliegen ist über Raman-Spektroskopie möglich.

Bevorzugt ist, dass das pyrogene Oxidpulver ein Oxid oder Mischoxid der Elemente Silizium, Aluminium oder/und Zirkonium umfasst. Ganz besonders bevorzugt ist das pyrogene Oxidpulver der Erfindung ein hochdisperses Siliziumoxid.

Bei dem erfindungsgemäßen Oxidpulver kann Lithium zumindest auf der Oberfläche der Teilchen vorliegen. Es ist aber auch möglich, dass Lithium auch im Inneren der Teilchen vorliegt.

Das pyrogene Oxidpulver kann eine spezifische Oberfläche von 20 bis 500 m²/g, vorzugsweise 50 bis 380 m²/g aufweisen. Die spezifische Oberfläche ist nach der BET-Methode (DIN 66131) bestimmbar.

Durch die hohe spezifische Oberfläche, die bei dem erfindungsgemäßen Oxidpulver erreicht werden kann, lässt sich vorteilhaft die Oberflächenleitfähigkeit und damit eine wesentliche Eigenschaft in einem Separator, die Ionenleitfähigkeit,

verbessern. Zudem verbessert sich bei der Verwendung des erfindungsgemäßen pyrogenen Oxidpulvers die Dissoziation eines Leitsalzes bei der Anwendung in einem Separator, z.B. in einem Polymerelektrolyten. Darüber hinaus kommt es deutlich seltener zu Problemen bei der Verwendung des erfindungsgemäßen pyrogenen Oxidpulvers in einem Separator für eine elektrochemische Zelle, die bei herkömmlichen pyrogenen Oxidpulvern auf deren erhöhte Wassergehalte zurückzuführen sind.

Die Verringerung des Wassergehalts in dem erfindungsgemäßen pyrogenen Oxidpulver lässt sich wie folgt erklären. Durch die Änderung der Struktur des Oxidpulvers, das gebundenes Wasser in Form von teilweise hydrolysiertem Oxid, wie z.B. Siliziumdioxid, aufweist, werden Gruppen mit der Struktur $-M-O-H$ in Gruppen mit der Struktur $-M-O-Li$ überführt, wobei M für ein Element steht, das ein keramisches Material bildet. M ist dabei vorzugsweise ein Element der Gruppe 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, in der Regel eines der Elemente Silizium, Aluminium und Zirkonium. D.h. es wird eine Struktur geschaffen, in der über Sauerstoffbrücken an Atome eines der Elemente M gebundene Lithiumatome vorliegen. Selbst wenn durch widrige Umstände Wasser an diese Struktur gelangt, führt dies zu keinen großen Problemen. Zwar kann eine geringfügige Hydrolyse der Struktur $-M-O-Li$ wieder zur Rückbildung einer Gruppe mit der Struktur $-M-O-H$ stattfinden. Diese zurückgebildete $-M-O-H$ -Struktur ist aber nun isoliert. In ihrer Nachbarschaft gibt es keine weitere $-M-O-H$ -Gruppe mehr, mit der zusammen sie freies Wasser freisetzt, das bei einem Einsatz als Separator die Bestandteile einer elektrochemischen Zelle schädigen kann.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das pyrogene Oxidpulver im Wesentlichen frei von Li_2O . Dies hat den Vorteil, dass es bei der Verwendung in Separatoren kein Wasser anzieht. Denn Li_2O ist hygroskopisch.

Das pyrogene Oxidpulver der Erfindung kann nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden, das folgende Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellung eines Gemisches, das
 - (a-1) eine Lithiumverbindung,
 - (a-2) ein pyrogenes Oxid oder eine verdampfbare Verbindung, die durch thermische Zersetzung in Gegenwart hydrolysierend und/oder oxidierend wirkender Gase ein pyrogenes Oxid bildet, und
 - (a-3) gegebenenfalls ein Löse- oder Dispergiermittel umfasst, und
- (b) Umsetzung des Gemisches bei einer Temperatur von mindestens 50°C.

Die Lithiumverbindung wird vorzugsweise ausgewählt aus Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumformiat, Lithiumazid, Lithiummetallhydriden, wie z.B. LiAlH_4 , das besonders bevorzugt ist, Lithiumalkoholaten oder lithiumorganischen Verbindungen.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das Gemisch ein pyrogenes Oxid, vorzugsweise der Elemente Silizium, Aluminium oder Zirkonium, und ein Löse- oder Dispergiermittel. Das pyrogene Oxid wird darin vorzugsweise mit einer Lösung der Lithiumverbindung vermengt. Das pyrogene Oxid weist vorzugsweise eine Primärpartikelgröße von 5 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm, ganz besonders bevorzugt 7 bis 40 nm, auf. Die Umsetzung des pyrogenen Oxids mit der Lithiumverbindung kann bei einer Temperatur von 50 bis 450°C, vorzugsweise 100 bis 350°C, durchgeführt werden.

Als pyrogenes Oxid kann dabei jedes herkömmliche pyrogene Oxid, wie z.B. Aerosil, das kommerziell erhältlich ist, verwendet werden.

Nach der Umsetzung bei erhöhter Temperatur kann gegebenenfalls noch ein Mahlen als weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden, wenn das dabei erhaltene Produkt, z.B. für die weitere Verarbeitung zu einem Separator für eine elektrochemische Zelle, nicht feinteilig genug ist. Das Mahlen führt jedoch auf einfache und leichte Weise zu einem sehr feinteiligen Pulver mit einer sehr homogenen Verteilung der mittleren Partikelgröße. Denn das als

Ausgangsmaterial eingesetzte pyrogene Oxid lässt sich nach der Umsetzung in Schritt (b) wieder leicht zu einem sehr feinteiligen Pulver mahlen.

Die Umsetzung des Gemischs kann auf vorteilhafte Weise durch eine Sprühtrocknung, z.B. in einem Sprühtrockner, erfolgen. Dabei kann unmittelbar durch die Umsetzung ein besonders feinteiliges Pulver erhalten werden, so dass ein weiterer Schritt in Form eines Mahlens entfallen kann. Wenn ein Mahlen für einen speziellen Anwendungszweck, dennoch notwendig sein sollte, kann sich jedoch noch ein Mahlen als weiterer Verfahrensschritt anschließen.

Vorzugsweise kann das Verfahren die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors und/oder eines Fließbettreaktor umfassen.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird nach einer Bestimmung der freien OH-Gruppen in dem pyrogenen Oxid, im Verhältnis zu der Anzahl dieser freien OH-Gruppen die 0,5- bis 1,5-fache, vorzugsweise 0,7 bis 1,0-fache stöchiometrische Menge an der Lithiumverbindung eingesetzt. Somit wird vermieden, dass sich Li_2O in großen Mengen bilden kann. Bei einem Überschuss der Lithiumverbindung von mehr als dem 1,5-fachen molaren Überschuss im Verhältnis zu der Anzahl der OH-Gruppen in dem Träger, kann sich nämlich Li_2O in größeren Mengen bilden. Wegen der Hygroskopie von Li_2O sollten größere Mengen an Li_2O aber vorzugsweise vermieden werden, da sonst der Wassergehalt des Pulvers nachteilig erhöht werden kann. Besonders bevorzugt wird daher im Verhältnis zu den OH-Gruppen eine äquimolare Menge an Lithium-Verbindung eingesetzt oder sogar ein Unterschuss an der Lithiumverbindung. Vorzugsweise sollte der Unterschuss aber nicht weniger als die 0,5-fache, besonders bevorzugt nicht weniger als die 0,7-fache stöchiometrische Menge an Lithiumverbindung im Verhältnis zu der Menge der OH-Gruppen eingesetzt werden. Das pyrogene Oxidpulver der vorliegenden Erfindung, das nach dieser Ausführungsform erhalten wird, ist besonders vorteilhaft für die Herstellung eines Separators für eine elektrochemische Zelle verwendbar. Denn Wasser in einem Separator für eine

elektrochemischen Zelle, führt bei Zellen, in denen Alkali- oder Erdalkali-Ionen eingesetzt werden, zu Problemen. Dadurch wird die Zelle insgesamt sehr heiß, wodurch sehr viel Energie im ersten Ladezyklus verbraucht wird. Dies führt zu einer deutlich verschlechterten Langzeitstabilität. Außerdem treten vor allem lokal sehr große Überhitzungen auf. Dadurch kann die Zelle schon bei der Produktion so stark geschädigt werden, dass sie von Beginn an unbrauchbar ist.

Die Bestimmung der OH-Gruppen erfolgt nach folgendem Verfahren:

Eine im Vakuum bei 120°C getrocknete Probe (wobei nur Wasser nicht aber OH-Gruppen entfernt wurden) wird in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und seitlichem Ausgang für Gase vorgelegt. Dann tropft man zu dieser Probe langsam eine Lösung von 1 mol/L Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran. Bei der Umsetzung des Lithiumaluminiumhydrids mit OH-Gruppen entsteht Wasserstoff (und zwar in einer Stöchiometrie von 1 mol entweichendem Wasserstoff pro 1 mol OH-Gruppen in der Probe). Der entstandene Wasserstoff wird volumetrisch gemessen. Die Menge des entstandenen Wasserstoffs lässt sich so in die Anzahl der OH-Gruppen umrechnen.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Gemisch eine verdampfbare Verbindung, die durch thermische Zersetzung in Gegenwart hydrolysierend und/oder oxidierend wirkender Gase ein pyrogenes Oxid bildet. Die Umsetzung wird vorzugsweise als Hochtemperaturhydrolyse, z.B. in Form einer Flammen- oder Plasmahydrolyse, durchgeführt. Die Verfahrensdurchführung kann dabei wie bei den bekannten Verfahren der Hochtemperaturhydrolyse und in den Apparaturen wie sie für eine Flammen- und/oder Plasmahydrolyse bekannt sind, durchgeführt werden. Die Temperatur bei der Hochtemperaturhydrolyse kann dabei insbesondere mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 800°C, ganz besonders bevorzugt mehr als 1000°C betragen. Die Temperatur der Verbrennungsgase wird vorzugsweise oberhalb des Taupunkts von Wasser

gehalten.

Die verdampfbare Verbindung umfasst vorzugsweise ein Halogenid, ein Hydrid, ein Alkoholat oder eine metallorganische Verbindung. Das Halogenid ist vorzugsweise ein Chlorid, bevorzugt der Elemente Silizium, Aluminium oder Zirkonium, wie z.B. AlCl_3 , SiCl_4 . Ganz besonders bevorzugt ist es das Chlorid des Siliziums. Ferner können Alkylchlorsilane der allgemeinen Formel $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$, wobei R für eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_{1-4} -Alkylgruppe, und n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, als verdampfbare Verbindung eingesetzt werden. Außerdem ist als verdampfbare Verbindung das Alkoholat Tetraethylorthosilikat (TEOS) bevorzugt. Als metallorganische Verbindung ist Zirkoniumacetylacetonat besonders bevorzugt.

Das bei diesem Verfahren umzusetzende Gemisch kann vor oder auch erst in dem Reaktor, in dem das Gemisch umgesetzt wird, gemischt werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind wasserstoff- und/oder sauerstoffhaltige Gase anwesend.

Als Reaktor kommt ein röhrenförmiger Reaktor in Frage, in dem die Hochtemperaturreaktion durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß wird das pyrogene Oxidpulver der Erfindung zur Herstellung eines Separators für eine elektrochemische Zelle verwendet. Ein mit diesem pyrogenen Oxidpulver hergestellter Separator weist eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und verbesserte Überföhrungszahl für Kationen, insbesondere Lithium-Ionen auf. Ferner kann eine elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator einsetzt höher belastet werden.

Erfindungsgemäß wird daher auch ein Separator für eine elektrochemische Zelle bereitgestellt, der das erfindungsgemäße pyrogene Oxidpulver enthält. Besonders vorteilhaft ist der erfindungsgemäße Separator für eine elektrochemische Zelle, bei

der im Betrieb Lithium-Ionen durch den Separator geleitet werden.

Der erfindungsgemäße Separator umfasst vorzugsweise einen Polymer-Elektrolyten, wie z.B. Polyethylenoxid oder polymere Acrylverbindungen.

Bei der Verwendung von Polyethylenoxid (PEO) als Polymer in einem Separator, kann das Verhältnis von Sauerstoff zu Lithium (O:Li) von 6:1 bis 10:1, bei einer bevorzugten Ausführungsform 8:1, betragen. Lithium wird dabei in Form eines Lithium enthaltenden Leitsalzes zugegeben. Weiteres Lithium kann auch in unbekannter Stöchiometrie in Form des erfindungsgemäßen pyrogenen Oxidpulvers zugegeben, so dass das Verhältnis O:Li von dem bevorzugten Verhältnis von 8:1 abweichen kann, da die Zahl der dissoziierten Lithium-Ionen nicht genau bekannt ist.

Der erfindungsgemäße Separator kann das pyrogene Metalloxidpulver bei einer bevorzugten Ausführungsform in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Anteil von bis zu etwa 20 Gew.-% enthalten.

Der Separator kann aber auch anstatt eines Polymerelektrolyten einen porösen Verbundwerkstoff aus Keramik und einem Substrat aus nicht elektrisch leitfähigem Material umfassen, wobei das Substrat vorzugsweise flexibel ist. Ein solches Substrat kann ein Vlies, Fasern oder Filamente umfassen. Insbesondere kann ein solches Substrat Polymerfasern, bevorzugt ausgewählt aus Fasern von Polyamid, Polyacrylnitril, Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin, wie z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen, Glasfasern oder Keramikfasern, umfassen.

Erfindungsgemäß wird auch die Verwendung eines Separators, der das pyrogene Oxidpulver der Erfindung enthält, zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, insbesondere einer Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder einer Lithium-

Polymer-Batterie, jeweils bevorzugt für Hochenergie- und/oder Hochleistungsanwendungen bereitgestellt.

Erfindungsgemäß wird auch eine elektrochemische Zelle, insbesondere eine Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder eine Lithium-Polymer-Batterie, bereitgestellt, wobei die Zelle einen der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Separatoren mit pyrogenem Oxidpulver umfasst.

Die vorliegende Erfindung wird nun im Folgenden anhand von Beispielen, Test- und Vergleichsbeispielen beschrieben.

Beispiele und Testbeispiele

Beispiel 1:

In 500 ml Wasser werden 100g Aerosil® 200 dispergiert. Zu diesem gibt man 3g Lithiumcarbonat (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung mit einem Magnetrührer und einer anschließenden 5-minütigen Behandlung mit einem Ultraturrax wird das Material in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Eine anschließende Behandlung in einem Ofen bei 350 °C über einen Zeitraum von 5 Stunden sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 2:

In 500 ml wasserfreiem Ethanol werden 100g Aerosil® Ox 50 dispergiert. Zu diesem gibt man 0,8 g Lithiumethylat (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung wird das Material in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Eine anschließende 5 stündige Behandlung in einem Ofen bei 350 °C sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 3:

In 500 ml wasserfreiem Ethanol werden 100g Aerosil® 150 dispergiert. Zu diesem gibt man 2,3g Lithiumacetat (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung wird das Material in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Eine anschließende 5 stündige Behandlung in einem Ofen bei 350 °C sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 4:

In 500 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (Fa. Aldrich) werden 50 g Aerosil® 200 dispergiert. Zu diesem gibt man 1,0 g Lithiumaluminiumhydrid (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung wird das Material in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Eine anschließende 5 stündige Behandlung in einem Ofen bei 350 °C sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 5:

Zu 500 ml wasserfreiem Ethanol werden 100 g Aluminiumoxid C der Fa. Degussa dispergiert. Zu diesem gibt man 0,6 g Lithiummethylat (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung wird das Material in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Eine anschließende 5 stündige Behandlung in einem Ofen bei 350 °C sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 6:

In 500 ml wasserfreiem Ethanol werden 100 g Zirkoniumoxid (VP25 der Fa. Degussa) dispergiert. Zu diesem gibt man 0,5 g Lithiummethylat (Fa. Lancaster). Nach einer Stunde Homogenisierung wird das Material in einem

Rotationsverdampfer bis zur Trocken eingengt. Eine anschließende 5 stündige Behandlung in einem Ofen bei 350 °C sorgt für die vollständige Umsetzung der Lithiumverbindung. Zur Weiterverarbeitung, z.B. als Zuschlagstoff in Form von feinen Teilchen für einen Separator für eine elektrochemische Zelle, muss dieses teilweise verklumpte Material noch gemahlen werden.

Beispiel 7:

Ein Gemisch aus 100 g Aerosil® 200 in 500 ml Wasser und 3 g Lithiumcarbonat (Fa. Lancaster), welches gut homogenisiert wurde, wird in einem Laborsprühtrockner bis 350°C getrocknet. Das Verhältnis von Sprühluft zu Oxidmischung betrug 1 m³ bis 1,5 m³ 350 °C heiße Luft zu 100 g Dispersion. Die Abscheidung des behandelten Oxids erfolgte über einen Gasfilter mit vorgeschaltetem Zyklon. Das feinteilige Oxidpulver braucht im Gegensatz zu den in Beispiel 1 bis 6 beschriebenen Oxiden nicht mehr gemahlen werden vor der Verwendung.

Beispiel 8:

In die Brennerflamme eines H₂/O₂-Brenners wird ein Gemisch aus 10 mol Tetraethylorthosilikat (TEOS) (Dynasilan A) und 1,5 mol Lithiumethylat (Fa. Lancaster) eindosiert. Bei mehr als 1000°C bilden sich in der Flamme die lithiumhaltigen Siliziumdioxid-Partikel mit einer Primärteilchengröße von 7 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 20 bis 300 m²/g . Die Abtrennung der Partikel erfolgt über eine Kombination aus einem Zyklon und einem Gasfilter. Das so erhaltene feinteilige Oxidpulver lässt sich ohne weitere Behandlung verwenden.

Testbeispiele

Das in den Beispielen 1 bis 8, gegebenenfalls nach einem Mahlen, hergestellte pyrogene Oxidpulver wird in einem Anteil von 20 Gew.-% zu einem Polyethylenoxid Elektrolyten mit Lithiumperchlorat als Leitsalz gemischt, wobei das Verhältnis O:Li im Elektrolyten 8:1 beträgt. Dieses Gemisch wird als Polymerelektrolyt mit pyrogenem Oxidpulver als Zuschlagstoff in eine Lithiumzelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO₂ und einer Negativ-Masse aus Graphit eingebaut. Das Lade- und Entladeverhalten dieser Zelle zeigt nach 500

Zyklen einen sehr geringen Abfall in der Kapazität. Auch eine Erhöhung der Ladespannung von 4,1 auf 4,2 Volt schadet der Batterie nicht. Die Belastbarkeit der Zellen lässt sich aus dem Abfall der Gesamtkapazität bei einer Entladung mit 0,5 C ablesen. Ferner wird die Überföhrungszahl des Lithiums für den jeweiligen Elektrolyten gemessen. Die mit verschiedenen pyrogenen Oxidpulvern erhaltenen Ergebnisse der Tests finden sich in Tabelle 1. Als Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden die Ergebnisse von denen eines Polymerelektrolyten ohne Zuschlagstoff (Vergleichsbeispiel 1) bzw. mit 20 Gew.-% Aerosil® 200 als nicht lithiumhaltigem Zuschlagstoff (Vergleichsbeispiel 2) gegenübergestellt.

Tabelle 1:

Zuschlagstoff (20 Gew. %)	Überföhrungszahl für Li+	Bei 0,5 C entladbare Kapazität in % der Gesamtkapazität
Beispiel 1	0,68	77
Beispiel 2	0,59	72
Beispiel 3	0,76	83
Beispiel 4	0,82	79
Beispiel 5	0,89	89
Beispiel 6	0,65	82
Beispiel 7	0,89	97
Beispiel 8	0,81	94
Vergleichsbeispiel 1 (ohne Zuschlagstoff)	0,31	57
Vergleichsbeispiel 2 (Aerosil® 200)	0,47	61

Patentansprüche

1. Pyrogenes Oxidpulver aus Teilchen, umfassend
 - (i) Atome eines Elements der Gruppen 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, und
 - (ii) Sauerstoffatome,wobei die Teilchen gekennzeichnet sind durch an die Atome über eine Sauerstoffbrücke gebundene Lithiumatome.
2. Das pyrogene Oxidpulver nach Anspruch 1, wobei das pyrogene Oxidpulver ein Oxid oder Mischoxid der Elemente Silizium, Aluminium oder/und Zirkonium umfasst.
3. Das pyrogene Oxidpulver nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Lithium zumindest auf der Oberfläche der Teilchen vorliegt.
4. Das pyrogene Oxidpulver nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Lithium auch im Inneren der Teilchen vorliegt.
5. Das pyrogene Oxidpulver nach einem der vorstehenden Ansprüche, das eine spezifische Oberfläche von 20 bis 500 m²/g aufweist.
6. Das pyrogene Oxidpulver nach einem der vorstehenden Ansprüche, das im Wesentlichen frei von Li₂O ist.
7. Verfahren zur Herstellung des pyrogenen Oxidpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend folgende Schritte:
 - (a) Bereitstellung eines Gemisches, das
 - (a-1) eine Lithiumverbindung,
 - (a-2) ein pyrogenes Oxid oder eine verdampfbare Verbindung, die durch thermische Zersetzung in Gegenwart hydrolysierend

und/oder oxidierend wirkender Gase ein pyrogenes Oxid bildet,
und

- (a-3) gegebenenfalls ein Löse- oder Dispergiermittel umfasst, und
- (b) Umsetzung des Gemisches bei einer Temperatur von mindestens 50°C.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Lithiumverbindung ausgewählt wird aus Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat, Lithiumformiat, Lithiumazid, Lithiummetallhydriden, Lithiumalkoholaten oder lithiumorganischen Verbindungen.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch ein pyrogenes Oxid, vorzugsweise der Elemente Silizium, Aluminium oder Zirkonium, und ein Löse- oder Dispergiermittel umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das pyrogene Oxid mit einer Lösung der Lithiumverbindung vermennt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das pyrogene Oxid eine Primärpartikelgröße von 5 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm, ganz besonders bevorzugt 7 bis 40 nm, aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 450°C, vorzugsweise 100 bis 350°C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer Bestimmung der freien OH-Gruppen in dem pyrogenen Oxid, im Verhältnis zu der Anzahl dieser freien OH-Gruppen die 0,5- bis 1,5-fache, vorzugsweise 0,7 bis 1,0-fache stöchiometrische

Menge an der Lithiumverbindung eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die verdampfbare Verbindung ein Halogenid, ein Hydrid, ein Alkoholat oder eine metallorganische Verbindung umfasst.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung als Hochtemperaturhydrolyse durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Hochtemperaturhydrolyse bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 800°C, ganz besonders bevorzugt mehr als 1000°C durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei wasserstoff- und/oder sauerstoffhaltige Gase anwesend sind.
18. Pyrogenes Oxidpulver, das nach einem der Ansprüche 7 bis 17 herstellbar ist.
19. Verwendung des pyrogenen Oxidpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 18, zur Herstellung eines Separators für eine elektrochemische Zelle.
20. Separator für eine elektrochemische Zelle, insbesondere für eine elektrochemische Zelle, bei der im Betrieb Lithium-Ionen durch den Separator geleitet werden, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator das pyrogene Oxidpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 18 enthält.
21. Separator nach Anspruch 20, der einen Polymer-Elektrolyten umfasst.
22. Verwendung eines Separators nach Anspruch 20 oder 21 zur Herstellung einer elektrochemischen Zelle, insbesondere einer Lithium-Batterie,

Lithiumionen-Batterie oder einer Lithium-Polymer-Batterie, jeweils bevorzugt für Hochenergie- und/oder Hochleistungsanwendungen.

23. Elektrochemische Zelle, insbesondere eine Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie oder eine Lithium-Polymer-Batterie, wobei die Zelle einen Separator nach einem der Ansprüche 20 oder 21 umfasst.

Zusammenfassung

Pyrogenes Oxidpulver aus Teilchen, umfassend (i) Atome eines Elements der Gruppen 3A, 4A, 3B oder 4B des Periodensystems der Elemente, und (ii) Sauerstoffatome, wobei die Teilchen gekennzeichnet sind durch an die Atome über eine Sauerstoffbrücke gebundene Lithiumatome.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.